

明 細 書

時効延性及びクリープ破断強度に優れた水素製造反応管用耐熱鋳鋼
技術分野

- [0001] 本発明は、石油系燃料、天然ガス等の炭化水素類を原料とし、水蒸気改質反応により水素または水素を主成分とする合成ガスを生成する水素製造用反応管の管材料として時効延性およびクリープ破断強度に優れた耐熱鋳鋼に関する。

背景技術

- [0002] 石油精製プラントの水素製造装置である水蒸気改質炉では、石油系燃料(ナフサ、粗製ガソリン等)と水蒸気との混合ガスを反応管に送給し、高温・加圧(温度:約700-900℃、圧力:約1-3MPa)条件下、触媒を介して改質反応 $[C_m H_n + m H_2 O \rightarrow (n/2 + m) H_2 + m CO]$ を行わせて水素を主成分とする合成ガスを生成する。この改質反応管は、高温・加圧条件下の長期に亘る連続運転に耐えられるように、高温強度、高温クリープ強度を具備する必要がある。従来、その管材料として析出強化型合金である高炭素高Cr-Ni系の耐熱鋳鋼が使用されてきた。具体的には、SCH22(0.4C-25Cr-20Ni-Fe)を第1世代材とし、ついで第2世代材としてIN519(0.3C-24Cr-24Ni-1.5Nb-Fe)が使用され、更に第3世代材として微量のNb,Ti等を合金化したHP-Nb,Ti材(0.5C-25Cr-35Ni-Nb,Ti-Fe)等のマイクロアロイング材が開発され現在に到っている。

特許文献1:特公昭55-47105号公報

特許文献2:特公昭57-40900号公報

特許文献3:特開平5-239599号公報

- [0003] 近年、環境汚染対策としてクリーンエネルギーの要請が高まり、水素を燃料とする燃料電池が注目を集め、例えば自動車等の動力源等として有望視され、また小規模の分散型電源等として開発が進められ、一部実用化されつつある。これにあわせて燃料電池に水素を供給する水素製造装置として、ナフサ、液化石油ガス(LPG)等のほか、都市ガス(LNG)、アルコール類、灯油、軽油等の炭化水素類を原料とする小型の水素製造装置、オンサイト型水素製造装置(所謂「水素ステーション」等)の開発

が競われている。

- [0004] 燃料電池用水素製造装置の水蒸気改質反応は、石油精製プラントにおける大型装置の操業条件に比べると、比較的低温・低圧(温度:約750-800℃、圧力:約1MPa以下)で行われるが、燃料電池は昼間と夜間とにおける電力需要の変動が大きく、このため水素製造装置の運転は電力需要に対応して改質反応管の負荷変動が繰り返されることになる。このような負荷変動が毎日繰り返されると反応管にクリープと疲労とが重畳して蓄積し、疲労破壊の原因となる。従って、燃料電池用水素製造装置の改質反応管は、高温強度、高温クリープ破断強度等と併せて疲労特性に優れていることが要求される。石油精製プラントの大型装置で使用されている前記析出強化型の高C高Cr-Ni系耐熱鋳鋼は、高温・高圧下の連続運転に必要な高温特性(高温強度・クリープ破断強度)を具備するものではあるが、負荷変動型の水素製造装置に要求される時効延性及び疲労破壊に対する抵抗性に問題があり、長期に亘る安定使用を保証することができない。また800℃前後の温度域での長期使用環境ではHK40材等で指摘されてきた σ 相析出による脆化現象も問題となる。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、水素製造用改質反応管材料に関する上記問題を解決することを目的とするものであり、水蒸気改質反応管として高温・加圧の使用環境に必要な耐熱性、高温クリープ破断強度を保持しつつ、燃料電池用水素製造装置のように負荷変動が繰返される反応管の耐久性安定性を高めるための改良された時効延性及び疲労特性を兼備し、かつより経済性にすぐれた耐熱鋳鋼を提供するものである。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明に係る水素製造反応管用耐熱鋳鋼は、質量%で、C:0.1-0.5%、Si:2.5%以下、Mn:2.5%以下、Cr:15-26%、Ni:8-23%、Nb:0.1-1.2%、Ti:0.01-1.0%、Ce:0.001-0.15%、N:0.06%以下、残部実質的にFeからなり、次式[1]:

$$P=89.3-78.4C+0.1Si-5.7Mn-1.7Cr \\ +0.01Ni+2Nb+5.3Ti-36.5N-50.8Ce \cdots [1]$$

で表されるパラメータ値Pが20〜45であることを特徴としている。なお、式[1]中の各元素記号は、当該元素の含有量(%)を表わす。

[0007] 本発明の耐熱鋳鋼は、所望により、更に下記(1)〜(3)のいずれかの組合せの元素を含有する組成が与えられる：

(1)B:0.001〜0.05%、Zr:0.01〜0.5%、La:0.001〜0.15%から選ばれる1種ないし2種以上、

(2)Al:0.01〜0.3%、

(3)B:0.001〜0.05%、Zr:0.01〜0.5%、La:0.001〜0.15%から選ばれる1種ないし2種以上及びAl:0.01〜0.3%。

また本発明の耐熱鋳鋼は、所望により、C:0.1〜0.3%に制限され、更にCr及びNiについては、Cr:15〜20%、Ni:8〜18%の範囲に調整された組成が与えられる。

発明の効果

[0008] 上記化学組成を有する本発明の耐熱鋳鋼は、オーステナイト相のマトリックスにクロム炭化物(Cr_{23}C_6)等の析出強化粒子が分散析出した金属組織を有することにより、水素製造装置の水蒸気改質器反応の高温高圧環境に必要な耐熱性、高温クリープ破断強度を有し、しかも高温長時間の時効での二次炭化物の析出が抑制されるほか、従来材HK40材で問題とされた σ 相析出による脆化もなく、これらの効果として長期の使用過程において高レベルの伸びが安定に維持される。この時効延性の改善効果として、燃料電池用水素製造装置のように負荷変動による熱疲労サイクルが繰り返される改質器反応管に必要な改良された疲労特性を確保し、耐用寿命の向上を可能にしている。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明の耐熱鋳鋼は、水素製造用水蒸気改質反応の高温・高圧環境に対する耐熱性、高温強度を確保しつつ、負荷変動型の使用環境に要求される時効延性、疲労特性を確保するために次の組成に調整される。成分含有量はすべて質量%である。

[0010] C:0.1〜0.5%

Cは、溶鋼の鋳造凝固時にNbと結合して結晶粒界にNbCを晶出し、また反応管の

高温使用時にオーステナイト相のマトリックスに固溶したCがCrと結合して微細なCr炭化物(Cr_{23}C_6)を析出生成する。これらの析出強化作用としてクリープ破断強度が高められる。石油精製プラントの大型装置に組込まれる改質器反応管として1000℃までの使用環境に耐え得るクリープ破断強度を得るためのC量は0.1%以上であることを要する。増量によりクリープ破断強度は高められるが、0.5%を超えると、長期の高温使用過程で析出する二次炭化物(Cr_{23}C_6)の蓄積増加による延性の低下に伴い、疲労特性が損なわれることになる。このため、C量は0.5%以下に制限することを要する。燃料電池用水素製造装置等のように負荷変動が繰り返されるオンサイト型装置の反応管材料として、疲労特性をより高いレベルに維持することが要求される用途に対しては、0.1～0.3%の範囲に制限することが望ましい。

[0011] Si: 2.5%以下

Siは、溶鋼の脱酸及び casting 時の溶鋼流動性の付与のために添加される元素である。この効果を得るための含有量は2.5%までで十分であり、これを超えると、時効延性の低下のほか、水素製造装置を構成する改質器の配管施工に必要な溶接性の低下をきたす。好ましくは、0.3～1.0%である。

[0012] Mn: 2.5%以下

Mnは、溶鋼の脱酸および溶鋼中のSの固定(MnSの形成)により、改質器の配管施工に必要な溶接性を高めるほか、延性の改善に寄与する元素である。この効果は、含有量が2.5%を超えるとほぼ飽和するので、これを上限とする。好ましくは、0.4～1%である。

[0013] Cr: 15～26%

Crは高温強度及び耐酸化性の確保に必要な元素である。石油精製プラントの大型水素製造装置の反応管に要求される1000℃までの高温使用環境に耐え得るクリープ破断強度を確保するには、少なくとも15%のCrの含有を要する。高温強度及び耐酸化性はCrの増量と共に向上するが、26%を超えると、耐酸化性は向上する反面、時効延性の低下とそれに伴う疲労特性の低下をきたす。この疲労特性の低下は、長時間使用過程で析出するクロム炭化物(Cr_{23}C_6)の蓄積増加に伴う現象である。このためCr含有量は26%を上限とする。なお、燃料電池を対象としたオンサイト型水

素製造装置の改質器反応管のように、負荷変動に対する疲労特性をより高いレベルに維持することが要求される使用環境に対しては、15～20%の範囲に制限することが望ましい。他方、石油精製プラントの大型水素製造装置のように、高温度域で連続運転される使用環境に対しては、Cr量を20～26%の高めの範囲とするのが有利である。

[0014] Ni:8～23%

Niは耐酸化性及び金属組織の安定性の確保に必要な元素である。含有量が8%に満たないと、改質器反応管に要求される高温クリープ破断強度を確保し難く、また時効後の延性低下も大きくなる。このためNi含有量は8%以上であることを要する。しかし、Niの増量は、マトリックス中のC固容量を減少させ、このことは反応管の実機使用過程における二次炭化物(主として Cr_{23}C_6)の析出・増量を助長し、結果として時効延性の低下及び疲労特性の劣化を招く。このため、Ni含有量は23%を超えてはならない。なお、燃料電池用のオンサイト水素製造装置に組込まれる改質器反応管のように、負荷変動に対する疲労特性をより高いレベルに維持することが要求される使用環境に対しては、8～18%の範囲とすることが望ましく、他方石油精製プラントの大型水素製造装置のように、高温度域で連続運転される用途に対しては、18～23%の高めの範囲とするのが有利である。

[0015] Nb:0.1～1.2%

Nbは、Cとの結合によりNbCを形成してクリープ破断強度を高め、また時効延性の向上に寄与する。この効果は0.1%以上の含有により得られる。しかし、過度の増量は耐酸化性の低下を招くので、1.2%を上限とする。

[0016] Ti:0.01～1.0%

Tiは、強い脱酸作用を有し、またマトリックスに固溶するとCと結合して微細な(Nb, Ti)C複炭化物を析出生成することによりクリープ破断強度を高める作用をなす。この効果を得るために少なくとも0.01%を必要とする。しかし過度に増量すると、チタン酸化物の生成量の増加に伴って鋼の清浄度が損なわれ、品質の低下を招くので1.0%を上限とする。

[0017] Ce:0.001～0.15%

Ceは、マトリックスに固溶して高温耐酸化性の向上に奏効する。この効果を得るために0.001%以上の含有を必要とする。好ましくは0.01%以上である。増量に伴って効果を増すが、過度に増量すると、セリウム酸化物の多量生成により清浄度が損なわれ、品質の低下をきたす。このため0.15%を上限とする。

[0018] N:0.06%以下

Nは、侵入固溶型元素でマトリックスのオーステナイト相を安定化し、高温引張強度を高める効果を有する。しかしNを過度に増量すると、800℃付近の温度域における時効延性の低下を招く。この延性低下を抑制するために、0.06%を上限とする。好ましくは0.01～0.05である。

[0019] B:0.001～0.05%

Bは、結晶粒界に析出して粒界延性を高め、またクロム炭化物(Cr_{23}C_6)の粒成長(粗大化)を抑制し、クリープ破断強度の向上に寄与する。この効果は0.001%以上の含有により得られる。しかし0.05%を超えて増量すると、溶接割れ感受性が高まり、改質反応管の配管施工に必要な溶接性が損なわれるので、これを上限とする。

[0020] Zr:0.01～0.5%

Zrは、MC型炭化物を析出生成し、クリープ破断強度を高める作用を有する。この効果は0.01%以上の含有により得られる。増量により効果を増すが、0.5%を超える多量の含有は、ジルコニウム酸化物の生成量の増加による清浄度の低下とそれによる延性の低下をきたすので、これを上限とする。

[0021] La:0.001～0.15%

Laは、マトリックスに固溶して高温耐酸化性を高める。この効果は0.001%以上の含有により得られる。増量に伴って効果を増すが、過度に増量すると、ランタン酸化物の多量生成による清浄度および延性の低下をきたすので、0.15%を上限とする。好ましくは、0.01～0.1%である。

[0022] Al:0.01～0.3%

Alは、脱酸剤として添加されると共に、高温耐酸化性を高める効果を有する元素である。この効果は0.01%以上の含有により得られる。しかし、0.3%を超えて多量に含有すると、アルミニウム系酸化物の生成量の増加により、鋼の清浄度が損なわれ、

延性の低下を招くのでこれを上限とする。

[0023] 本発明の耐熱鋳鋼の化学組成は、各構成元素のそれぞれに対する上記の規定に加えて、前記式[1]のパラメーター値 $[P=89.3-78.4C+0.1Si-5.7Mn-1.7Cr+0.01Ni+2Nb+5.3Ti-36.5N-50.8Ce]$ が、 $P=20-45$ を満たす成分バランスに調整されることを要する。この式は、時効延性の評価試験 $[800^{\circ}\text{C}\times 3000\text{Hr}]$ の時効処理後、破断伸び測定]に基づいて実験的に求められたものあり、このパラメーター値 $P(=20-45)$ は、高温クリープ破断強度を保持しながら、時効後破断伸び $\geq 20\%$ 、という高延性を確保するための条件として得られた値である。この成分バランス調整による時効延性の顕著な改善効果として、オンサイト型水素製造装置等のように疲労破壊が問題となる負荷変動型の改質器反応管に要求される改良された疲労特性が保証される。

[0024] 本発明の耐熱鋳鋼からなる改質器反応管は、遠心力鋳造による鋳造管として製造され、従って熱間塑性加工による製管工程に比べてコスト的に著しく有利であり、得られた鋳造管体は、仕上げ機械加工を施された後、改質器構成管材として溶接施工により組み付けられる。

実施例

[0025] 高周波誘導溶解炉のArガス雰囲気溶解により所定の組成を有する鋳鋼溶湯を溶製し、金型遠心力鋳造により供試管を鋳造した。管サイズ(機械加工後):外径 $137\times$ 肉厚 $20\times$ 長さ $260(\text{mm})$ 。各供試材から切り出した試験片について引張破断試験、クリープ破断試験、疲労寿命試験及び金属組織の顕微鏡観察を行なった。なお、クリープ破断試験については鋳放し状態で試験を行ない、それ以外の試験については、電気炉で時効処理を施した後で試験を行なった。

表1に各供試材の鋼組成を示し、表2にそれぞれの試験結果を示す。

[0026] <I> 時効引張延性

短冊状の試験片を時効処理 $(800^{\circ}\text{C}\times 3000\text{Hr})$ を施した後、引張試験片を調製し、JIS-Z2241に準拠する引張試験により破断伸びを測定する。

試験片形状: 平行部径 $8.75\text{mm}-4\text{D}$

試験温度 : 室温

表2中「時効後の破断延性」欄の記号は次のとおりである。

○…破断伸び20%以上

×…破断伸び20%未満

[0027] <II> クリープ特性

各供試材から試験片を調製し、JIS-Z2272に準拠した引張クリープ破断試験により破断寿命(Hr)を測定した。

試験片形状: 平行部径6mm, 標点距離30mm

試験温度 : 800℃

引張応力: 80MPa

[0028] <III> 疲労特性

各供試材について、時効処理(800℃×1000Hr)を施して試験片を調製し、JIS-Z2273の規定に準拠した下記の疲労試験により破損繰返し数Nf(応力範囲が最大応力の75%に達するまでの繰返し数)を測定し疲労寿命として評価した。

表2中「疲労特性」欄の記号は次のとおりである。

○…繰返し数1000回以上

×…繰返し数1000回未満

試験片形状 : 中実丸棒(直径10mm)

試験温度 : 800℃

全歪み範囲(ϵ t): $\pm 0.3\%$

歪み速度 : $10^{-1}\%$ /秒(C-C型両振り三角波)

標点距離(G.L.) : 15mm

[0029] <IV> 金属組織の観察

時効処理(800℃×3000Hr)した試験片を研磨し、電解腐食(腐食液: 10N水酸化カリウム水溶液)の後、顕微鏡観察により σ 相析出の有無を検査した。

[0030] 表1及び表2の比較例(No.21-No.26)において、No.21はSCH13(JIS-G5122)相当材、No.22はSCH22(JIS-G5122)相当材、No.23はSCH13+Nb、No.24はSCH22+Nb、Ti、No.25は高N含有材、No.26は低C含Tiオーステナイト系鋼である。

発明例(No.1-No.12)は高温長時間の時効を受けても、 σ 相の析出はなく組織安定性にすぐれ、時効後の破断伸び及びクリープ破断寿命が高く、かつ良好な疲労特

性を有しており、水素製造用改質器反応管材料、特に熱サイクルが繰り返される負荷運転型装置の改質器反応管として望まれる諸特性を備えている。

[0031] 他方、比較例 (No.21-No.26) をみると、No.21 (SCH13) と No.22 (SCH22) は、時効後の破断伸び及びクリープ破断寿命が低く、時効後の疲労寿命も低いレベルにある。

No.23はSCH13をベースとするNb添加の効果として、時効後のクリープ破断寿命にやや改良がみられるが、時効後の破断伸び及び疲労特性は低い。No.24はSCH22をベースとするNb及びTiの複合添加の効果として、時効後のクリープ破断寿命が著しく改善されているものの、 σ 相の析出を伴い、時効後の延性及び疲労特性も低く、負荷変動型の改質器反応管材料としての適性に乏しい。

No.25は高N含有効果としてマトリックスの組織安定性が高く σ 相の析出はないが、時効後の延性及びクリープ破断寿命が低く、疲労特性も低いレベルにある。No.26は、時効後の破断伸び及び疲労特性は良好であるものの、パラメータ値Pが本発明の規定の上限値を逸脱しているため、クリープ破断強度が低く、水蒸気改質反応管の高温・高圧用途への適性に欠けるものである。

[0032] [表1]

表 1

No.	化学組成 (mass.%)											残部 Fe					備考
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb	Ti	Ce	N	Zr	B	La	Al		
1	0.39	0.45	0.63	0.014	0.009	20.0	14.8	0.52	0.12	0.05	0.027	—	—	—	—		
2	0.30	0.35	0.57	0.015	0.009	16.0	10.3	0.30	0.10	0.03	0.030	—	—	—	—		
3	0.24	0.34	0.51	0.016	0.008	19.0	14.7	0.32	0.13	0.05	0.025	—	—	—	—		
4	0.13	0.32	0.45	0.014	0.007	18.6	14.5	0.28	0.15	0.06	0.022	—	—	—	—		
5	0.45	0.43	0.55	0.015	0.010	15.3	11.6	0.43	0.09	0.02	0.028	—	—	—	—		
6	0.21	0.54	0.47	0.016	0.007	18.9	22.4	1.18	0.07	0.07	0.059	—	—	—	—		
7	0.20	0.41	0.53	0.015	0.007	22.3	16.7	0.60	0.15	0.07	0.023	—	—	0.03	—		
8	0.18	1.84	2.04	0.015	0.009	15.3	21.8	0.27	0.16	0.05	0.027	—	—	—	—		
9	0.23	0.60	0.71	0.014	0.008	18.6	14.3	0.40	0.38	0.10	0.013	—	0.009	—	—		
10	0.22	0.37	0.51	0.016	0.007	19.7	14.7	0.37	0.11	0.01	0.045	0.12	—	—	—		
11	0.23	0.33	0.49	0.017	0.007	19.9	15.0	0.36	0.08	0.06	0.030	—	0.011	—	0.12		
12	0.30	0.56	0.70	0.016	0.009	24.9	16.5	0.61	0.78	0.02	0.015	—	—	—	—		
21	0.41	1.07	1.18	0.017	0.008	24.7	12.5	—	—	—	0.047	—	—	—	—		
22	0.42	0.98	1.21	0.015	0.007	24.8	19.7	—	—	—	0.061	—	—	—	—		
23	0.36	1.03	1.09	0.017	0.006	25.6	12.4	1.36	—	—	0.055	—	—	—	—		
24	0.40	0.99	1.05	0.015	0.009	25.1	21.2	0.48	0.09	—	0.033	—	—	—	—		
25	0.34	0.44	0.65	0.014	0.009	21.3	14.1	0.39	—	—	0.166	—	—	—	—		
26	0.04	0.38	0.52	0.015	0.010	19.7	13.0	—	0.21	—	0.027	—	—	—	—		

表 2

No.	式 [1] の パラメータ値	時効後 σ 相 析出有無 * 1	時効後の 破断延性 * 2	クリープ寿命 (Hrs) * 3	時効後の 疲労特性 * 4	備 考
1	20	○	○	3854	○	発 明 例
2	34	○	○	2497	○	
3	33	○	○	1680	○	
4	43	○	○	1055	○	
5	24	○	○	4337	○	
6	35	○	○	1640	○	
7	31	○	○	1708	○	
8	36	○	○	1673	○	
9	33	○	○	1561	○	
10	35	○	○	1379	○	
11	32	○	○	1472	○	
12	25	○	○	3557	○	
21	7	×	×	275	×	比 較 例
22	5	○	×	323	×	
23	12	×	×	1015	×	
24	10	×	×	3017	×	
25	18	○	×	534	×	
26	50	○	○	4	○	

- * 1 : 時効処理 : 800℃×3000Hr ○… σ 相析出なし ×… σ 相析出あり
 * 2 : 時効処理 : 800℃×3000Hr ○…破断伸び $\geq 20\%$ ×…破断伸び $< 20\%$
 * 3 : クリープ試験…温度 800℃・荷重 80MPa
 * 4 : 時効処理 : 800℃×1000Hr ○…疲労寿命 $\geq 10^3$ 回 ×…疲労寿命 $< 10^3$ 回

産業上の利用可能性

[0034] 本発明の耐熱鋳鋼は、高温長時間の時効後も、高いレベルの延性、クリープ破断寿命を有すると共に、改良された疲労特性を備えている。従って、高温加圧条件下に運転される石油精製プラントにおける大規模の水素製造装置、燃料電池用水素製造装置の水蒸気改質器反応管材料として好適であり、殊に疲労特性に優れていることにより、オンサイト型水素製造装置(水素ステーション等)のように、昼間と夜間との運転負荷の変動による繰返し熱サイクルを伴う負荷変動型の燃料電池用水素製造装置の反応管材料として好適であり、繰返し熱サイクルに伴う割れ発生の問題を緩和解消し、長期にわたる安定運転を可能とするものである。

本発明の耐熱鋳鋼は、高価なNi量の削減によりコスト的にも有利である。反応管は遠心鋳造として製造され、塑性加工方式による製管加工に比し経済的にも有利であ

り、実用価値に優れるものである。また、本発明の耐熱鋳鋼は、鉄鋼製造における熱処理用ハースロールとして適用することもできる。

請求の範囲

- [1] 質量%で、C:0.1～0.5%、Si:2.5%以下、Mn:2.5%以下、Cr:15～26%、Ni:8～23%、Nb:0.1～1.2%、Ti:0.01～1.0%、Ce:0.001～0.15%、N:0.06%以下、残部実質的にFeからなり、次式:
- $$P = 89.3 - 78.4C + 0.1Si - 5.7Mn - 1.7Cr \\ + 0.01Ni + 2Nb + 5.3Ti - 36.5N - 50.8Ce$$
- で表されるパラメータ値Pが20～45であることを特徴とする時効延性及びクリープ破断強度等に優れた水素製造反応管用耐熱鋳鋼。
- [2] B:0.001～0.05%、Zr:0.01～0.5%、La:0.001～0.15%から選ばれる1種ないし2種以上を更に含有する請求項1に記載の水素製造反応管用耐熱鋳鋼。
- [3] Al:0.01～0.3%を更に含有する請求項1又は請求項2に記載の水素製造反応管用耐熱鋳鋼。
- [4] C:0.1～0.3%である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の水素製造反応管用耐熱鋳鋼。
- [5] Cr:15～20%、Ni:8～18%である請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の水素製造反応管用耐熱鋳鋼。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C38/00, C22C38/58, H01M8/06, C01B3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C38/00-60, H01M8/06, C01B3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-279714 A (Nippon Steel Corp.), 12 October, 1999 (12.10.99), Claims (Family: none)	1-5
X	JP 2003-268503 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Claims & CA 2420796 A1 & US 2003/231976 A1 & KR 2003074232 A & EP 1342807 A2 & CN 1443867 A	1-5
A	JP 2003-286005 A (Nisshin Steel Co., Ltd., Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 October, 2003 (07.10.03), (Family: none)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 December, 2004 (10.12.04)Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00, C22C38/58, H01M8/06, C01B3/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00-60, H01M8/06, C01B3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-279714 A (新日本製鐵株式会社) 1999. 10. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2003-268503 A (住友金属工業株式会社) 2003. 09. 25, 特許請求の範囲 &CA 2420796 A1&US 2003/231976 A1 &KR 2003074232 A&EP 1342807 A2 &CN 1443867 A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 12. 2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 陽一

4K

9731

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-286005 A (日新製鋼株式会社, 三洋電機株式会社) 2003. 10. 07 (ファミリーなし)	1-5